

# ORGANIC CONDUCTIVE MATERIAL AND CONDUCTIVE VARNISH

Publication number: WO03071559 (A1)

Publication date: 2003-08-28

Inventor(s): YOSHIMOTO TAKUJI [JP]; FUKURO HIROYOSHI [JP]; FURUSHO HITOSHI [JP]; YANAGIMOTO AKIRA [JP] +

Applicant(s): NISSAN CHEMICAL IND LTD [JP]; YOSHIMOTO TAKUJI [JP]; FUKURO HIROYOSHI [JP]; FURUSHO HITOSHI [JP]; YANAGIMOTO AKIRA [JP] +

Classification:

- international: C08G73/02; C09D5/24; C09D179/02; H01B1/12;  
C08G73/00; C09D5/24; C09D179/00; H01B1/12; (IPC1-  
7): H01B1/12; C08G73/02; C08L79/00; C09D5/24;  
C09D7/12; C09D179/02; H01B1/20; H05B33/14; H05B33/26;  
H05B33/28

- European: C08G73/02N1; C09D5/24; C09D179/02; H01B1/12F;  
H01B1/12H6

Application number: WO2003JP01796 20030219

Priority number(s): JP20020043144 20020220

Also published as:

EP1477993 (A1)

EP1477993 (A4)

US2005082514 (A1)

US7455792 (B2)

CN1639805 (A)

more >>

Cited documents:

JP11506497 (A)

JP11504982 (A)

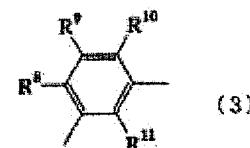
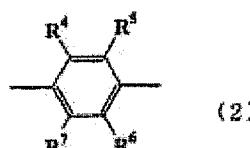
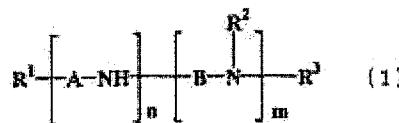
JP11195491 (A)

JP2001160493 (A)

JP11322923 (A)

## Abstract of WO 03071559 (A1)

An organic conductive material comprising a salt formed by an oligoaniline derivative of the formula (1), after reduction of a quinoimine being an oxide produced in synthesis thereof with a reducing agent, and an electron accepting dopant. Also there is provided a varnish comprising the organic conductive material in a proportion of 1 to 80 wt. %. (1) wherein each of R1, R2 and R3 independently represents a hydrogen atom, an unsubstituted or substituted monovalent hydrocarbon group, an organoxy group or an acyl group; each of A and B independently represents a divalent group of the formula (2) or (3); each of R4 to R11 independently represents a hydrogen atom, a hydroxyl group, an unsubstituted or substituted monovalent hydrocarbon group, an organoxy group, an acyl group or a sulfo group; and m and n are each independently a positive number and satisfy the relationship m + n <= 20. (2) (3)



(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003年8月28日 (28.08.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/071559 A1

(51) 国際特許分類7:  
H01B 1/12,  
1/20, C08G 73/02, C08L 79/00, C09D 5/24, 7/12, 179/02,  
H05B 33/14, 33/26, 33/28

(21) 国際出願番号: PCT/JP03/01796

(22) 国際出願日: 2003年2月19日 (19.02.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2002-43144 2002年2月20日 (20.02.2002) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 日産化学工業株式会社 (NISSAN CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒101-0054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 吉本 順司 (YOSHIMOTO,Takuji) [JP/JP]; 〒274-8507 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社電子材料研究所内 Chiba (JP). 袋 裕善 (FUKURO,Hiroyoshi) [JP/JP]; 〒274-8507 千葉県船橋市坪井町722番地1 日産化学工業株式会社電子材料研究

所内 Chiba (JP). 古性 均 (FURUSHO,Hitoshi) [JP/JP]; 〒101-0054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 日産化学工業株式会社内 Tokyo (JP). 柳本 晓 (YANAGIMOTO,Akira) [JP/JP]; 〒101-0054 東京都千代田区神田錦町3丁目7番地1 日産化学工業株式会社内 Tokyo (JP).

(74) 代理人: 小島 隆司 (KOJIMA,Takashi); 〒104-0061 東京都中央区銀座二丁目16番12号 銀座大塚ビル2階 Tokyo (JP).

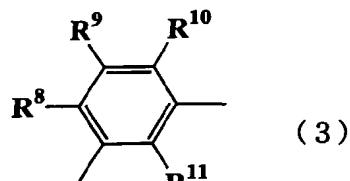
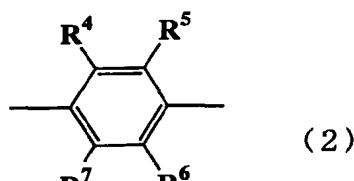
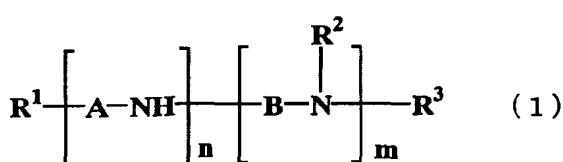
(81) 指定国(国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国(広域): ARIPO特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR), OAPI特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

[統葉有]

(54) Title: ORGANIC CONDUCTIVE MATERIAL AND CONDUCTIVE VARNISH

(54) 発明の名称: 有機導電性材料及び導電性ワニス



WO 03/071559 A1

and B independently represents a divalent group of the formula (2) or (3); each of R<sup>4</sup> to R<sup>11</sup> independently represents a hydrogen atom, a hydroxyl group, an unsubstituted or substituted monovalent hydrocarbon group, an organoxy group, an acyl group or a sulfo group; and m and n are each independently a positive number and satisfy the relationship m + n ≤ 20. (2)(3)

(57) Abstract: An organic conductive material comprising a salt formed by an oligoaniline derivative of the formula (1), after reduction of a quinoimine being an oxide produced in synthesis thereof with a reducing agent, and an electron accepting dopant. Also there is provided a varnish comprising the organic conductive material in a proportion of 1 to 80 wt.%. (1) wherein each of R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> and R<sup>3</sup> independently represents a hydrogen atom, an unsubstituted or substituted monovalent hydrocarbon group, an organoxy group or an acyl group; each of A

[統葉有]



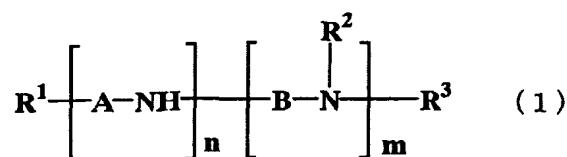
## 添付公開書類:

- 國際調査報告書
- 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。

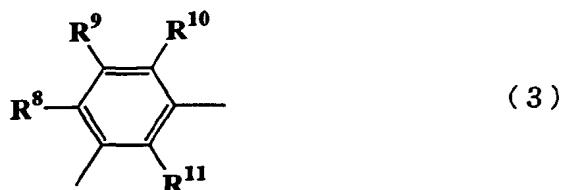
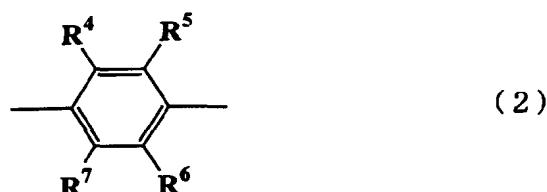
2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

## (57) 要約:

式（1）で表されるオリゴアニリン誘導体で合成時に生成される酸化体であるキノイミンを還元剤で還元し、電子受容性ドーパントとで塩を形成してなる有機導電性材料及び該有機導電性材料を1～80重量%含有するワニス。



( $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 及び $\text{R}^3$ は独立して水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基又はアシリル基を示し、 $\text{A}$ 及び $\text{B}$ は独立して式（2）又は（3）で表される二価の基であり、 $\text{R}^4$ ～ $\text{R}^{11}$ は独立して水素原子、水酸基、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基、アシリル基又はスルホン酸基である。 $m$ 及び $n$ は独立に1以上の正数で、 $m+n \leq 20$ を満足する。)



## 明細書

## 有機導電性材料及び導電性ワニス

## 技術分野

5 本発明は、有機溶剤もしくは水に高濃度で溶解しうるπ共役系有機物であるオリゴアニリン誘導体と酸とから塩を形成してなる有機導電性材料及び導電性ワニスに関する。有機導電性材料を溶解又は分散させた溶液は、ディップコート、スピンドルコートなどの方法で塗布が可能な導電性ワニスとして用いることができる。得られた本発明の有機導電性材料を含有する導電性ワニスは、有機エレクトロル  
10 ミネッセンス（以下、ELと略す）素子の電荷注入補助層や、キャパシタの誘電体上への有機電極及びキャパシタ電極剤など、薄膜から厚膜の有機導電層形成に有用である。

## 背景技術

15 有機EL素子、特に低分子系有機EL（以下、OLEDと略す）素子は、近年、イーストマンコダック社から電極間に電荷輸送層と発光層を蒸着法で形成した素子が提案され、低駆動電圧での高輝度が実現されるに至った（App. Phys. Lett. 51 (1987) 913, USP4, 356, 429号）。その後、研究は更に活発化し、キャリア輸送と発光機能を分離した3層型素子などが  
20 検討され、OLED素子は実用段階へ入った（Jpn. J. App. Phys. 27 (1988) L269, L713）。また、ケンブリッジ大によって高分子発光材料を用いたEL（以下、PLEDと略す）素子が見出され（Nature, 347 (1990), p. 539）、更に導電性有機材料を電極上に形成することでその特性が飛躍的に向上することが解ってきた（App. Phys. Lett. 64 (1994), p. 1245）。近年においては、従来のOLED素子に引けを取らないレベルにまで特性は向上している。

コンデンサー関連技術では、従来、酸化マンガンが誘電体層と電極間に用いられてきたが、その接触抵抗の問題から徐々に導電性高分子薄膜を電解重合で形成させる方法が用いられてきた。

しかし、これら電子デバイスに用いられる導電性高分子は、その薄膜が平滑であることや、細部に十分に浸透することなどが要求されることから、溶剤への十分な溶解性が必要とされた。

本出願人は、低分子オリゴアニリン系材料を用いた有機溶液系の電荷輸送性ワニスを見出し、これを使用して得られる正孔注入層を挿入することによって、優れたEL素子特性を示すことを見出した（特開2002-151272号公報参照）。

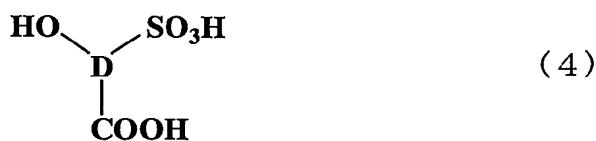
しかし、アニリン誘導体は、その酸化状態であるキノイミン構造が存在することで溶剤への溶解性を著しく損ねるが、一方でその導電性はキノイミン構造に依存するという相反する特性を有している。例えば、化学酸化重合で重合されるポリアニリンは、キノイミン構造を有するためその溶解性は著しく低い。そこで、これをヒドラジンで還元し、溶解性を向上させる方法が用いられているが、これもドーピングによる塩形成をさせると、その溶解性は低下するなど、これら問題は未だ充分に解決されていない。

15

### 発明の開示

従って、本発明の目的は、有機溶剤、水に高濃度で溶解可能な有機導電性材料及び該導電性材料を含有する導電性ワニス並びにそれらを用いた有機EL素子を提供することにある。

20 本発明者らは、上記目的を達成するために銳意研究を行った結果、アニリンオリゴマーの還元体を酸でドープしたものが極めて高い濃度での溶解に効果的であることを見出した。例えば、オリゴアニリン誘導体の還元体に対して、一般式(4)



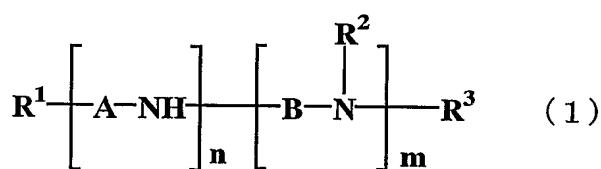
25

のスルホン酸誘導体をドーピングすることによって塩形成させた場合、有機溶剤であるN,N-ジメチルホルムアミドに対する溶解性が高く、この塩をN,N-

ジメチルホルムアミドに溶解させることにより得られた導電性ワニスは、70重量%まで固形分（塩）を添加しても安定である。なおこの場合、電気伝導度がこの状態では低いため、実際に使用する場合には、スピンドルもしくはディップコートで薄膜化した後に、酸素存在下で十分に焼成することで酸化し、キノイミン構造を形成させ、その導電率を向上させることができる。

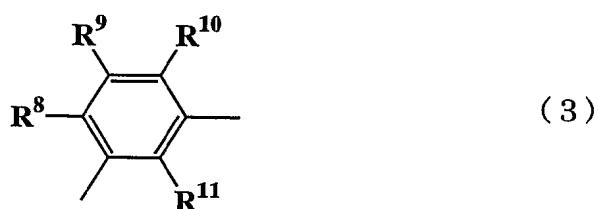
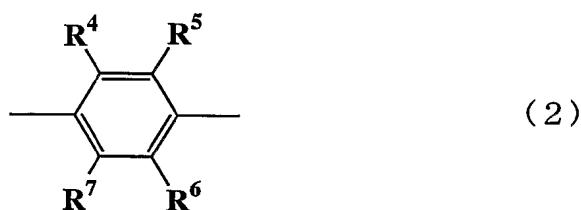
即ち、本発明は、上記知見に基づくもので、下記の有機導電性材料、導電性ワニス、導電性薄膜、有機EL素子を提供する。

[1] 一般式 (1)



10

(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ独立して水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基又はアシリル基を示し、A及びBはそれぞれ独立して下記一般式(2)又は(3)



15

で表される二価の基であり、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^{11}$ はそれぞれ独立して水素原子、水酸基、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基、アシリル基又はスルホン酸基である。m及びnはそれぞれ独立に1以上の正数で、 $m+n \leq 20$ を満足

する。)

で表されるオリゴアニリン誘導体で、合成時に生成される酸化体であるキノイミンを還元剤で還元し、電子受容性ドーパントとで塩を形成してなる有機導電性材料。

〔2〕 一般式（1）中のR<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数1～20のアルコキシ基である前記〔1〕記載の有機導電性材料。

〔3〕 一般式（1）中のR<sup>3</sup>は、水素原子又はアリール基である前記〔1〕又は前記〔2〕記載の有機導電性材料。

〔4〕 ドーパントとして、一般式（4）

10



(Dはベンゼン環、ナフタレン環、アトラセン環、フェナントレン環又は複素環を示す。)

で表されるスルホン酸誘導体を用いたことを特徴とする前記〔1〕ないし〔3〕

15 のいずれか一つに記載の有機導電性材料。

〔5〕 上記〔1〕ないし〔4〕のいずれか一つに記載の有機導電性材料を1～80重量%含有する導電性ワニス。

〔6〕 上記〔5〕に記載の導電性ワニスを使用して作製される導電性薄膜。

〔7〕 上記〔6〕に記載の導電性薄膜を含む有機EL素子。

20

#### 図面の簡単な説明

図1は、実施例2で得た塗布面の焦点顕微鏡写真（倍率×20）である。

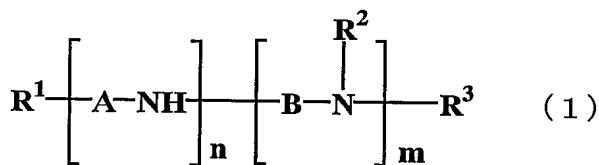
図2は、比較例2で得た塗布面の焦点顕微鏡写真（倍率×20）である。

図3は、実施例3で得たEL発光面の光学顕微鏡写真（倍率×50）で、明るい箇所が発光面を示す。

図4は、比較例4で得たEL発光面の光学顕微鏡写真（倍率×50）で、明るい箇所が発光面を示す。

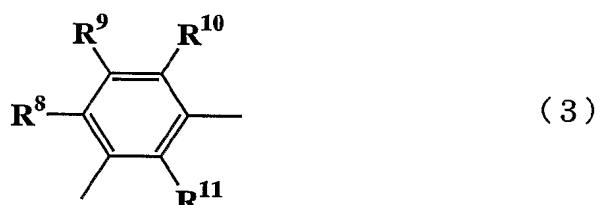
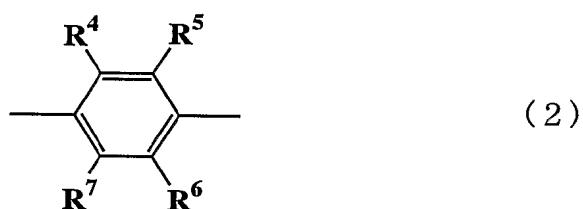
### 発明を実施するための最良の形態

本発明の有機導電性材料において、オリゴアニリン誘導体は、下記一般式(1)で示されるものである。



5

(式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ独立して水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基又はアシリル基を示し、A及びBはそれぞれ独立して下記一般式(2)又は(3)



10

で表される二価の基であり、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^{11}$ はそれぞれ独立して水素原子、水酸基、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基、アシリル基又はスルホン酸基である。m及びnはそれぞれ独立に1以上の正数で、 $m+n \leq 20$ を満足する。)

15

本発明における式(1)で表されるオリゴアニリン誘導体の合成方法は、特に限定されるものではないが、例えば、芳香族アミン類とフェノール類を脱水縮合反応により縮合反応させる方法、もしくは芳香族アミン類と芳香族アミン塩酸塩を溶融状態で反応させる方法などが一般的である。

本発明で用いるオリゴアニリン誘導体の置換基 R<sup>1</sup>～R<sup>3</sup>は、それぞれ独立して水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基又はアシル基である。

この一価炭化水素基、オルガノオキシ基の炭素数は 1～20 のものが好ましく、  
5 アシル基としては、炭素数 2～20 のものが好ましい。一価炭化水素基として具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、t-ブチル基、ヘキシリル基、オクチル基、デシル基等のアルキル基、シクロペンチル基、シクロヘキシリル基等のシクロアルキル基、ビシクロヘキシリル基等のビシクロアルキル基、ビニル基、1-プロペニル基、2-プロペニル基、イソプロペニル基、1-メチル-  
10 2-プロペニル基、1 又は 2 又は 3-ブテニル基、ヘキセニル基等のアルケニル基、フェニル基、キシリル基、トリル基、ビフェニル基、ナフチル基等のアリール基、ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルシクロヘキシリル基等のアラルキル基などや、これらの一価炭化水素基の水素原子の一部又は全部がハロゲン原子、水酸基、アルコキシ基などで置換されたものを例示することができる。

15 また、オルガノオキシ基としては、アルコキシ基、アルケニルオキシ基、アリールオキシ基などが挙げられ、これらのアルキル基、アルケニル基、アリール基としては、上記例示したと同様のものが挙げられる。

また、アシル基としては炭素数 2～10 のもの、例えばアセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、イソブチリル基、ベンゾイル基等が挙げられる。

20 好ましくは、R<sup>1</sup>及びR<sup>2</sup>として、水素原子、炭素数 1～20、より好ましくは炭素数 1～4 のアルキル基又はアルコキシ基、あるいはそれぞれ炭素数 1～4 のアルキル基又はアルコキシ基の置換基を有していてもよい、フェニル基、シクロヘキシリル基、シクロペンチル基、ビフェニル基、ビシクロヘキシリル基又はフェニルシクロヘキシリル基が挙げられ、特に好ましくはアルキル基又はアルコキシ基  
25 であり、又は炭素数 2～4 のアシル基である。R<sup>3</sup>としては、水素原子又はアリール基が好ましい。アリール基としては特にフェニル基が好ましい。

置換基 R<sup>4</sup>～R<sup>11</sup>は、それぞれ独立して水素原子、水酸基、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基、アシル基又はスルホン酸基であり、非置換もしくは置換一価炭化水素基及びオルガノオキシ基としては炭素数 1～20、

アシル基としては炭素数2～20であるものが好ましく、R<sup>1</sup>で説明したものと同様のものを挙げることができる。

置換基R<sup>4</sup>～R<sup>11</sup>として好ましくは、水素原子、アルキル基、アルコキシ基、アルコキシアルキル基、アルケニル基、アシル基、スルホン酸基、水酸基、あるいはそれぞれ炭素数1～4のアルキル基又はアルコキシ基の置換基を有していてもよい、フェニル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ビフェニル基、ビシクロヘキシル基又はフェニルシクロヘキシル基である。

より好ましくは、R<sup>4</sup>～R<sup>11</sup>としては、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基、アルコキシ基の炭素数が1～20でありアルキル基の炭素数が1～20のアルコキシアルキル基、炭素数2～4のアルケニル基、炭素数2～4のアシル基、ベンゾイル基、スルホン酸基、水酸基、それぞれ置換基（該置換基は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数1～4のアルコキシ基である）を有していてもよいフェニル基、シクロヘキシル基、シクロペンチル基、ビフェニル基、ビシクロヘキシル基もしくはフェニルシクロヘキシル基が挙げられる。特には、水素原子、炭素数1～4のアルキル基、炭素数1～4のアルコキシ基、アルコキシ基の炭素数が1～4でありアルキル基の炭素数が1～4のアルコキシアルキル基、ビニル基、2-プロペニル基、アセチル基、ベンゾイル基、スルホン酸基、水酸基、それぞれ置換基（該置換基は炭素数1～4のアルキル基又は炭素数1～4のアルコキシ基である）を有していてもよいフェニル基、シクロヘキシル基、ビフェニル基、ビシクロヘキシル基もしくはフェニルシクロヘキシル基が挙げられる。

オリゴアニリン部のm及びnの数は、それぞれ独立に1以上の正数である。また、その溶剤に対する溶解性を考慮した場合、m+nは20以下が望ましい。20重量%以上の高濃度溶液とする場合には10以下、特には5以下が望ましい。

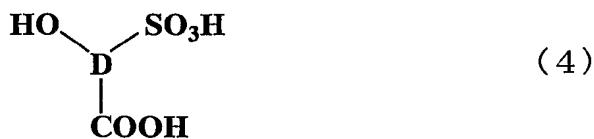
本発明においては、このようにして得ることができるオリゴアニリン誘導体中に、合成時に生成されて存在する酸化体であるキノイミンを還元剤で還元するものである。

即ち、得られたアニリンオリゴマーは、トルエン、エーテルで順次洗浄するなど、有機溶剤で洗浄した後、乾燥して、銀色結晶として得られるが、得られた結

晶はその溶解性を更に向上するために還元操作を行う。還元操作は特に限定されるものではないが、例えば銀色結晶に対し、ジオキサン等のこの結晶を溶解可能な相溶性有機溶剤、ヒドラジン等の還元剤を加え、反応系内を窒素等の不活性ガスで置換した後、加熱還流して結晶を溶解し、得られた溶液にトルエン等の上記結晶と非相溶性の有機溶剤を添加して沈殿を生じさせ、加熱還流した後、更にジオキサン等の相溶性有機溶剤を加え、加熱還流して沈殿を溶解し、濾過する等の方法が採用し得る。その後、濾液から析出した固体を再結晶して、本発明において使用するオリゴアニリン誘導体を白色結晶として得ることができる。

なお、上記還元操作において、還元剤としては、ヒドラジン等が挙げられ、その使用量は、精製すべきオリゴアニリン誘導体 100 重量部に対し 0.1 ~ 1.0 重量部、特に 0.5 ~ 2 重量部である。また、相溶性有機溶剤としては、ジオキサン、テトラヒドロフラン、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドン等が挙げられ、非相溶性有機溶剤としては、トルエン、エーテル、キシレン、ベンゼン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン、ジクロロメタン、ジクロロエタン、クロロホルム、ヘキサン、ヘプタン等が挙げられる。

以上述べたような製造方法によって得られる前記一般式（1）で表される本発明のオリゴアニリン誘導体は、電子受容性ドーパントとで塩を形成させるものであるが、この場合、このドーパントとのドープ（塩形成）に関しては、酸として一般式（4）



（式中、D はベンゼン環、ナフタレン環、アトラセン環、フェナントレン環又は複素環を示す。）

で表される分子間相互作用を起こし易いスルホン酸誘導体を用いることが望ましい。このようなドーパントとしては、例えばスルホサリチル酸誘導体などが挙げられる。ドーピング濃度としてはオリゴアニリン誘導体の分子量によって異なる

が、一般にはオリゴアニリン誘導体中の窒素原子1個に対して1個以下、より好ましくは0.2～1個のドーパントとなるように添加することが好ましい。

オリゴアニリン誘導体を含有するワニスを調製する際に用いられる溶媒としては、オリゴアニリン誘導体を溶解するものであれば特に限定されない。それら溶媒の具体例としては、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド等の有機溶剤や水を挙げることができる。これらは、単独でも混合して使用してもよい。

ドーパントの添加方法は、特に限定されるものでないが、例えば窒素等の不活性気流中でオリゴアニリン誘導体をDMF等の溶媒に加え、十分に溶解する一方、オリゴアニリン誘導体に含まれる窒素原子に対して特定モル比率のドーパント分子をDMF等の溶媒に溶解し、これを上記オリゴアニリン溶液に徐々に添加することで容易にドーピングされたオリゴアニリン溶液を得ることができる。ドーピングの際に加熱することで更に確実にドーピングを進行させることもできる。

更に、単独ではオリゴアニリン誘導体を均一溶解し難い溶媒であっても、上記オリゴアニリン誘導体を溶解する溶媒に均一溶解可能な範囲でその溶媒を加えて使用してもよい。その例としては、エチルセロソルブ、ブチルセロソルブ、エチルカルビトール、ブチルカルビトール、エチルカルビトールアセテート、エチレングリコール等が挙げられる。

なお、オリゴアニリン誘導体の溶液中の濃度は、1～80重量%、特に1～50重量%で、コントロールが可能である。

この溶液を基材上に塗布し、溶媒を蒸発させることにより基材上にオリゴアニリン誘導体塗膜を形成させることができる。この際の温度は溶媒が蒸発すればよく、通常は80～200℃で十分である。

また、本発明のオリゴアニリン誘導体薄膜を形成する際の塗布方法としてはディップコート法、スピンドルコート法、転写印刷法、ロールコート法、刷毛塗り法などが挙げられるが、特に限定されるものではない。

なお、得られた薄膜は酸素存在下で十分に焼成することで酸化し、キノイミン構造を形成させ、その導電率を向上させることができる。

塗布及び蒸発操作によって得られる導電性薄膜について、膜厚は特に限定され

ないが、有機EL素子内で電荷注入層として用いる場合、5～200 nmであることが望ましい。膜厚を変化させる方法としては、ワニス中の固形分濃度の変化や塗布時の基板上溶液量変化等の方法がある。

本発明の導電性ワニスを使用するOLED素子の作製方法、使用材料は例えば  
5 以下の通りであるが、これに限定されるものではない。

使用する電極基板は、予め洗剤、アルコール、純水等による液体洗浄を行って  
淨化しておき、陽極基板では、使用直前にオゾン処理、酸素-プラズマ処理等の  
表面処理を行うことが好ましい。但し、陽極材料が有機物を主成分とする場合、  
表面処理は行わなくともよい。

10 導電性ワニスをOLED素子に使用する場合は、以下の方法を挙げることがで  
きる。

陽極基板に対して当該導電性ワニスを用いて上記の方法により電極上に導電性  
薄膜を作製する。これを真空蒸着装置内に導入し、正孔輸送層、発光層、電子輸  
送層、電子注入層、陰極金属を順次蒸着してOLED素子とする。発光領域をコ  
15 ントロールするために任意の層間にキャリアブロック層を設けてもよい。

陽極材料には、インジウム錫酸化物（ITO）、インジウム亜鉛酸化物（IZ  
O）に代表される透明電極が挙げられ、平坦化処理を行ったものが好ましい。高  
電荷輸送性を有するポリチオフェン誘導体やポリアニリン類を用いることもでき  
る。

20 正孔輸送層を形成する材料としては、（トリフェニルアミン）ダイマー誘導体  
(TPD)、(α-ナフチルジフェニルアミン)ダイマー(α-NPD)、  
〔(トリフェニルアミン)ダイマー〕スピロダイマー(Spiro-TAD)等  
のトリアリールアミン類、4, 4', 4'', 4'''-トリス[3-メチルフェニル(フ  
エニル)アミノ]トリフェニルアミン(m-MTDATA)、4, 4', 4''  
25 -トリス[1-ナフチル(フェニル)アミノ]トリフェニルアミン(1-TNA  
TA)等のスターバーストアミン類及び5, 5'', 5'''-ビス-{4-[ビス(4-  
メチルフェニル)アミノ]フェニル}-2, 2', 5', 2'''-ターチオフェ  
ン(BMA-3T)等のオリゴチオフェン類を挙げができる。

発光層を形成する材料としては、トリス(8-キノリノラート)アルミニウム

(I I I) (A<sub>1</sub>q<sub>3</sub>)、ビス(8-キノリノラート)亜鉛(I I) (Znq<sub>2</sub>)、ビス(2-メチル-8-キノリノラート)(p-フェニルフェノラート)アルミニウム(I I I) (BA<sub>1</sub>q)及び4, 4'-ビス(2, 2-ジフェニルビニル)ビフェニル(DPVBi)等が挙げられる。電子輸送材料あるいは正孔輸送材料と発光性ドーパントを共蒸着することによって発光層を形成してもよい。

電子輸送材料としては、A<sub>1</sub>q<sub>3</sub>、BA<sub>1</sub>q、DPVBi、(2-(4-ビフェニル)-5-(4-t-ブチルフェニル)-1, 3, 4-オキサジアゾール)(PBD)、トリアゾール誘導体(TAZ)、バソクプロイン(BCP)及びシロール誘導体等が挙げられる。

発光性ドーパントとしては、キナクリドン、ルブレン、クマリン540、4-(ジシアノメチレン)-2-メチル-6-(p-ジメチルアミノスチリル)-4H-ピラン(DCM)、トリス(2-フェニルピリジン)イリジウム(I I I)(Ir(ppy)<sub>3</sub>)及び(1, 10-フェナントロリン)-トリス(4, 4, 4-トリフルオロ-1-(2-チエニル)-ブタン-1, 3-ジオナート)ユーロピウム(I I I)(Eu(TTA)<sub>3</sub>phen)等が挙げられる。

キャリアブロック層を形成する材料としては、PBD、TAZ及びBCPが挙げられる。

電子注入層としては、酸化リチウム(Li<sub>2</sub>O)、酸化マグネシウム(MgO)、アルミナ(A<sub>1</sub><sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、フッ化リチウム(LiF)、フッ化マグネシウム(MgF<sub>2</sub>)、フッ化ストロンチウム(SrF<sub>2</sub>)、Li<sub>1</sub>q、Li(acac)、酢酸リチウム及び安息香酸リチウム等が挙げられる。

陰極材料としては、アルミニウム、マグネシウム-銀合金、アルミニウム-リチウム合金、リチウム、ナトリウム、カリウム及びセシウム等が挙げられる。

本発明の電荷輸送性ワニスを用いたPLED素子の作製方法は特に限定されないが、以下の方法が挙げられる。

上記OLED素子作製において、正孔輸送層、発光層、電子輸送層、電子注入層の真空蒸着操作を行う代わりに、発光性電荷輸送性高分子層を形成することによって本発明の導電性ワニスによって形成される導電性薄膜を含むPLED素子を作製することができる。具体的には、陽極基板に対して当該導電性ワニスを用

いて上記の方法により電極上に導電性薄膜を作製し、その上部に発光性電荷輸送性高分子層を形成し、更に陰極電極を蒸着してPLED素子とする。

発光性電荷輸送性高分子層の形成法としては、発光性電荷輸送性高分子材料あるいはこれに発光性ドーパントを加えた材料に対して、溶剤を加えて溶解あるいは均一に分散し、当該導電性薄膜を形成してある電極基板に塗布した後に、溶剤の蒸発により成膜する方法が挙げられる。

発光性電荷輸送性高分子材料としては、ポリ(9,9-ジアルキルフルオレン)（PDAF）等のポリフルオレン誘導体、ポリ(2-メトキシ-5-(2'-エチルヘキソキシ)-1,4-フェニレンビニレン)（MEH-PPV）等のポリフェニレンビニレン誘導体、ポリ(3-アルキルチオフェン)（PAT）などのポリチオフェン誘導体、ポリビニルカルバゾール（PVCl）等を挙げることができる。

溶剤としては、トルエン、キシレン、クロロホルム等を挙げることができ、溶解あるいは均一分散法としては攪拌、加熱攪拌、超音波分散等の方法により溶解あるいは均一に分散する方法が挙げられる。

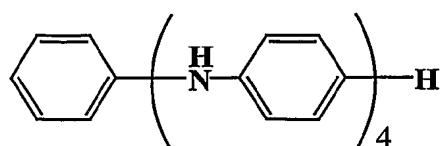
塗布方法としては特に限定されるものではないが、ディップコート法、スピンドルコート法、転写印刷法、ロールコート法、刷毛塗り法等が挙げられる。窒素、アルゴン等の不活性ガス下で塗布することが望ましい。

溶剤の蒸発法としては、不活性ガス下あるいは真空中、オーブンあるいはホットプレートでの加熱による方法を挙げができる。

以下に実施例を示し、本発明を更に詳細に説明するが、本発明は下記の実施例に限定されるものではない。

### 実施例 1

#### [フェニルテトラアニリンワニスの製造法]



p-フェニレンジアミン 12. 977 g をトルエン 2 リットルに溶解させ、これに脱水縮合剤であるテトラ-n-ブトキシチタン 245. 05 g を溶解させ、70 °Cで30分溶解させた。その後、p-ヒドロキシジフェニルアミン 53. 346 g を添加し、窒素雰囲気下、反応温度 100 °Cで24時間反応させた。反応終了後、反応液を濾過し、濾物をトルエン、エーテルで順次洗浄した後、乾燥して、銀色結晶を得た。得られた結晶に対し、重量比で25倍量のジオキサン、0.2倍モルのヒドラジン 1 水和物を加え、反応系内を窒素置換した後、加熱還流して結晶を溶解した。得られた溶液に、トルエンを結晶に対し重量比で25倍量加えて溶液を懸濁し、加熱還流し、ジオキサンを更に重量比で10倍量加え、加熱還流して溶解し、得られた溶液を熱時濾過した。濾液から析出した固体を再結晶し、窒素雰囲気下、トルエン-ジオキサン (1 : 1)、エーテルで順次洗浄した後、濾取し、得られた結晶を減圧下 60 °Cで10時間乾燥した。同様の再結晶操作をもう一度繰り返して、白色結晶 39. 60 g を得た (収率 75 %)。

得られた白色結晶に対し、5-スルホサリチル酸をドーパントとして用いて表 1 に示す条件でドーピングし、DMF を溶媒として、ワニスを作製した。

表 1  
ワニス作製条件

Run No.	フェニルテトラアニリン [g]	ドーパント [g]	溶媒 DMF [g]	濃度 [wt%]
1	1.00	0.574	29.91	5
2	1.00	1.148	40.81	5
3	1.00	1.723	51.74	5
4	1.00	2.297	62.64	5
5	7.50	17.23	89.16	20
6	15.0	34.47	66.87	40
7	15.0	34.47	21.20	70

表 1 に記載の導電性ワニスは、窒素存在下 0 °Cで保存を行うと、3ヶ月経過後においても以下の濾過テストの結果、凝集物の存在は認められなかった。

表 1 の Run No. 4 に記載の導電性ワニス 8 g を用いて直径 25 mm の PTFE 製メンブレンフィルター (孔径 0.2 μm) に対する濾過時間を測定した。

結果を表 2 に示す。

#### 比較例 1

表 1 の Run No. 4 のワニスの作製条件において、還元処理を行わないフェニルテトラアミニンを同量用い、他は同じ条件で濃度 5 重量 % の導電性ワニスを得た。同ワニスについて実施例 1 と同じようにして濾過時間を測定した。結果を表 2 に示す。

表 2

濾過時間	
	濾過時間
実施例 1	1 5 秒
比較例 1	6 2 秒

表 2 に示すように、比較例 1 の還元処理しないワニスは 5 重量 % 濃度でパーティクルの存在が確認され、完全溶解した量が少ないことを示している。

#### 実施例 2

表 1 の Run No. 4 に記載の導電性ワニスを使用し、40 分間オゾン洗浄を行った ITO ガラス基板上にスピンドルコート法によって塗布後、ホットプレート上 180 °C で 2 時間焼成して膜厚 40 nm の導電性薄膜を得た。そのレーザー共焦点顕微鏡写真を図 1 に示す。

#### 比較例 2

比較例 1 に記載の方法で得たワニスを使用して、実施例 2 に記載した方法で膜厚 40 nm の導電性薄膜を得た。この薄膜のレーザー共焦点顕微鏡写真を図 2 に示す。図 1 と比較すると、未溶解のパーティクルにより、塗膜が不均一であることがわかる。

#### 実施例 3

40 分間オゾン洗浄を行った ITO ガラス基板上に、表 1 の Run No. 4 に記載の導電性ワニスをスピンドルコート法で塗布し、ホットプレート上 180 °C で 2 時間焼成を行って 20 nm の正孔注入層を形成した。その後、該基板を真空蒸着装置内に導入し、(α-ナフチルジフェニルアミン) ダイマー (α-NPD) 、

トリス(8-キノリノラートアルミニウム(III)(Alq<sub>3</sub>)、LiF、A1を順次蒸着した。膜厚はそれぞれ40 nm、60 nm、0.5 nm、100 nmとし、それぞれ $8 \times 10^{-4}$  Pa以下の圧力となってから蒸着操作を行った。蒸着レートはLiFを除いて0.3~0.4 nm/sとし、LiFについては0.02~0.04 nm/sとした。蒸着操作間の移動操作は真空中行った。得られた有機エレクトロルミネッセンス素子の特性を表3に示し、発光面写真を図3に示す。

### 比較例3

比較例1に記載の導電性ワニスを使用し、実施例3と同条件で有機EL素子を作製した。得られた有機EL素子の特性を表3に示す。また、その発光面写真を図4に示す。表3に示すように本発明で得られた有機EL素子は、特性が優れしており、図3と図4の発光面写真を比較すると、本発明の有機EL素子の発行面(図3)が均一であることがわかる。

15

表 3

## 有機エレクトロルミネッセンス素子の特性

	電圧 [V]	電流密度 [mA/cm <sup>2</sup> ]	輝度 [cd/m <sup>2</sup> ]	電流効率 [cd/A]
実施例3	8.0	0.090	28.6	3.92
実施例3	10.0	0.729	199.1	4.20
比較例3	8.0	2.32	1.0	1.11
比較例3	10.0	4.74	95.3	4.11

## 実施例4

## (フェニルペンタアニリンワニスの製造法)

4, 4'-ジアミノジフェニルアミン硫酸塩に対し、過剰の水酸化ナトリウム水溶液中で再結晶することによって脱塩して、4, 4'-ジアミノジフェニルアミン(DADPA)を得た。得られたDADPAを用い、実施例1と同様の反応及び精製操作を行い、フェニルペンタアニリンを得た。フェニルペンタアニリンをDMF溶媒に溶解させ、スルホサリチル酸をドーピングした。ドーピング量及びワニス作製条件を表4に示す。

表 4  
ワニス作製条件

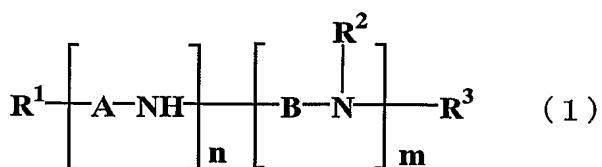
Run No.	フェニルペンタアニリン [g]	ドーパント [g]	溶媒 D M F [g]	濃度 [wt%]
1	1.00	0.476	28.04	5
2	1.00	1.953	37.11	5
3	1.00	2.429	46.15	5
4	1.00	2.905	55.20	5
5	1.00	3.381	64.24	5
6	1.00	3.381	17.52	20
7	1.00	3.381	6.57	40

表4に記載の導電性ワニスは、0℃で窒素存在下保存すると、3ヶ月経過後においても実施例1に記載の濾過テストの結果、凝集物の存在は認められなかった。

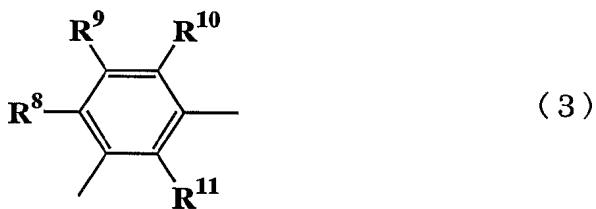
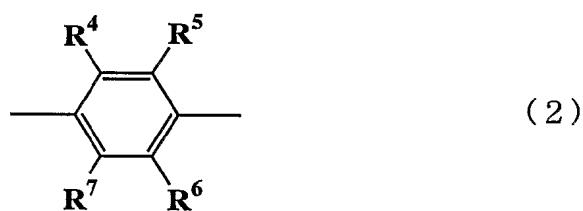
以上の実施例から認められる通り、本発明に用いられるオリゴアニリン誘導体は合成が容易であり、これを原料の一つとして耐熱性、被膜強度、塗膜性状に優れかつ帶電防止性或いは低電荷蓄積性を有する被膜が得られる。このようなオリゴアニリン誘導体の還元体は、溶解性に優れ、オリゴアニリン誘導体をドーピングした本発明の有機導電性材料を高濃度で含有する導電性ワニスを得ることができ、この導電性ワニスは有機EL素子の電荷注入補助層や、キャパシタの誘電体上への有機電極及びキャパシタ電極剤など薄膜から厚膜の有機導電層形成に用いることができる。

## 請求の範囲

## 1. 一般式 (1)



5 (式中、 $\text{R}^1 \sim \text{R}^3$ はそれぞれ独立して水素原子、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基又はアシリル基を示し、A及びBはそれぞれ独立して下記一般式(2)又は(3)



10 で表される二価の基であり、 $\text{R}^4 \sim \text{R}^{11}$ はそれぞれ独立して水素原子、水酸基、非置換もしくは置換の一価炭化水素基、オルガノオキシ基、アシリル基又はスルホン酸基である。m及びnはそれぞれ独立に1以上の正数で、 $m + n \leq 20$ を満足する。)

で表されるオリゴアニリン誘導体で、合成時に生成される酸化体であるキノイミンを還元剤で還元し、電子受容性ドーパントとで塩を形成してなる有機導電性材料。

15 2. 一般式(1)中の $\text{R}^1$ 及び $\text{R}^2$ は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基又は炭素数1～20のアルコキシ基である請求の範囲第1項記載の有機導電性材

料。

3. 一般式（1）中のR<sup>3</sup>は、水素原子又はアリール基である請求の範囲第1項又は第2項記載の有機導電性材料。

4. ドーパントとして、一般式（4）

5



(Dはベンゼン環、ナフタレン環、アトラセン環、フェナントレン環又は複素環を示す。)

で表されるスルホン酸誘導体を用いたことを特徴とする請求の範囲第1項ないし

10 第3項のいずれかの請求項に記載の有機導電性材料。

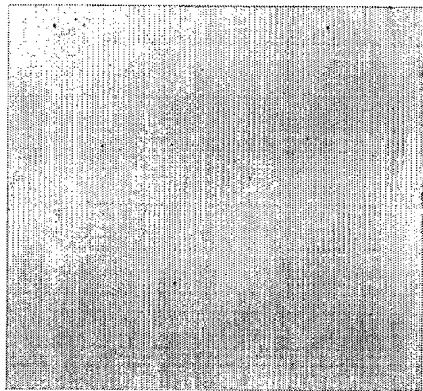
5. 請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかの請求項に記載の有機導電性材料を1～80重量%含有する導電性ワニス。

6. 請求の範囲第5項に記載の導電性ワニスを使用して作製される導電性薄膜。

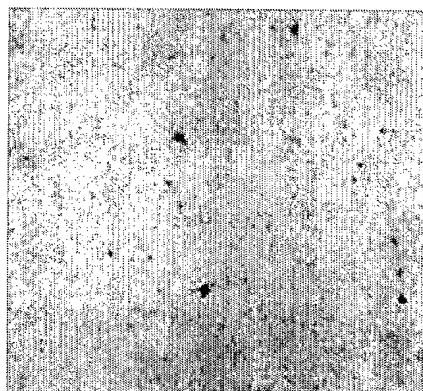
7. 請求の範囲第6項に記載の導電性薄膜を含む有機エレクトロルミネッセンス  
15 素子。

1/2

第1図

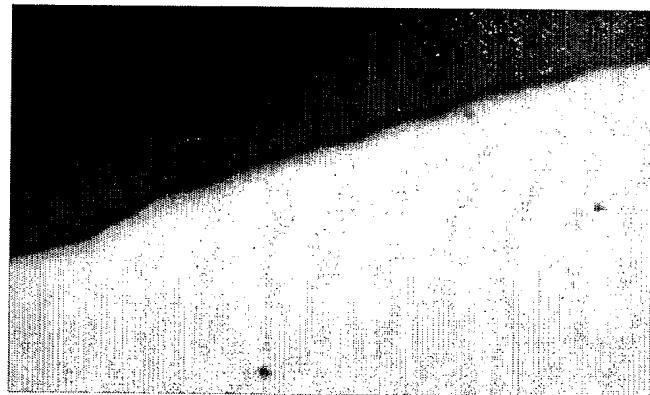


第2図

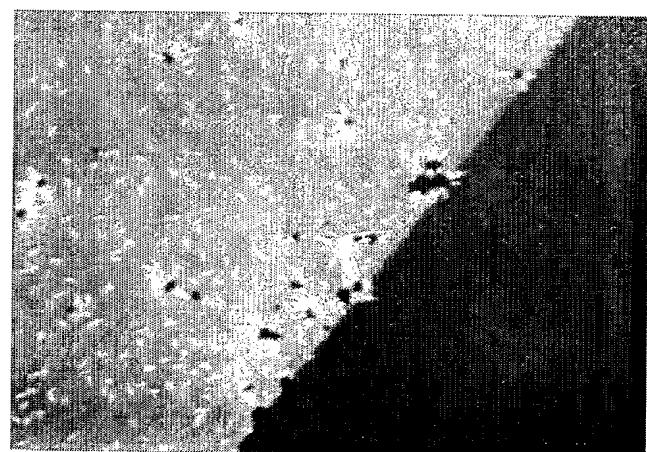


2/2

第3図



第4図



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/01796

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> H01B1/12, 1/20, C08G73/02, C08L79/00, C09D5/24, 7/12,  
179/02, H05B33/14, 33/26, 33/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01B1/12, 1/20, C08G73/02, C08L79/00, C09D5/24, 7/12,  
179/02, H05B33/14, 33/26, 33/28

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 11-506497 A (International Business Machines Corp.), 08 June, 1999 (08.06.99), Full text & WO 98/5043 A1 & US 6099756 A	1-3 5-7 4
X	JP 11-504982 A (International Business Machines Corp.), 11 May, 1999 (11.05.99), Full text & WO 98/5044 A1 & US 6140462 A	1-3 5-7 4
Y	JP 11-195491 A (Pioneer Electronic Corp.), 21 July, 1999 (21.07.99), Claims; Par. Nos. [0023] to [0026] & US 2001/0011867 A1	5-7

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A"	document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E"	earlier document but published on or after the international filing date
"L"	document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O"	document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P"	document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
27 May, 2003 (27.05.03)

Date of mailing of the international search report  
24 June, 2003 (24.06.03)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP03/01796

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2001-160493 A (Junji KIDO et al.),	5-7
A	12 June, 2001 (12.06.01),	1-4
	Full text	
	& WO 01/41513 A1	& EP 1248497 A1
	& US 2002/0197494 A1	
A	JP 11-322923 A (Japan Science and Technology Corp.),	4
	26 November, 1999 (26.11.99),	
	(Family: none)	
A	JP 9-227675 A (Nitto Denko Corp.),	1-7
	02 September, 1997 (02.09.97),	
	(Family: none)	
A	JP 3-111425 A (Kabushiki Kaisha Tomoekawa Seisakusho),	1-7
	13 May, 1991 (13.05.91),	
	(Family: none)	
P,A	JP 2002-151272 A (Nissan Chemical Industries, Ltd.),	1-7
	24 May, 2002 (24.05.02),	
	(Family: none)	

## A. 発明の属する分野の分類(国際特許分類(IPC))

I n t . C 1<sup>7</sup> H 0 1 B 1 / 1 2 , 1 / 2 0 , C 0 8 G 7 3 / 0 2 , C 0 8 L 7 9 / 0 0 ,  
C 0 9 D 5 / 2 4 , 7 / 1 2 , 1 7 9 / 0 2 , H 0 5 B 3 3 / 1 4 , 3 3 / 2 6 , 3 3 / 2 8

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料(国際特許分類(IPC))

I n t . C 1<sup>7</sup> H 0 1 B 1 / 1 2 , 1 / 2 0 , C 0 8 G 7 3 / 0 2 , C 0 8 L 7 9 / 0 0 ,  
C 0 9 D 5 / 2 4 , 7 / 1 2 , 1 7 9 / 0 2 , H 0 5 B 3 3 / 1 4 , 3 3 / 2 6 , 3 3 / 2 8

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
日本国公開実用新案公報 1971-2003年  
日本国登録実用新案公報 1994-2003年  
日本国実用新案登録公報 1996-2003年

## 国際調査で使用した電子データベース(データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリーエ	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 1 1 - 5 0 6 4 9 7 A (インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション) 1 9 9 9 . 0 6 . 0 8 , 全文	1-3
Y	& WO 9 8 / 5 0 4 3 A 1 & U S 6 0 9 9 7 5 6 A	5-7
A		4
X	J P 1 1 - 5 0 4 9 8 2 A (インターナショナル・ビジネス・マシーンズ・コーポレーション) 1 9 9 9 . 0 5 . 1 1 , 全文	1-3
Y	& WO 9 8 / 5 0 4 4 A 1 & U S 6 1 4 0 4 6 2 A	5-7
A		4

C欄の続きにも文献が列挙されている。

パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献(理由を付す)  
 「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

27.05.03

## 国際調査報告の発送日

24.06.03

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官(権限のある職員)

原 賢一

印

4 X 9 0 6 2

電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 11-195491 A (パイオニア株式会社) 1999. 07. 21, 特許請求の範囲, [0023] - [0026] & US 2001/0011867 A1	5-7
Y A	JP 2001-160493 A (城戸 淳二 外1名) 2001. 06. 12, 全文&WO 01/41513 A1 & EP 1248497 A1 & US 2002/0197494 A1	5-7 1-4
A	JP 11-322923 A (科学技術振興事業団) 1999. 11. 26 (ファミリーなし)	4
A	JP 9-227675 A (日東電工株式会社) 1997. 09. 02 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 3-111425 A (株式会社巴川製紙所) 1991. 05. 13 (ファミリーなし)	1-7
P, A	JP 2002-151272 A (日産化学工業株式会社) 2002. 05. 24 (ファミリーなし)	1-7